

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001708

International filing date: 04 February 2005 (04.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-041285  
Filing date: 18 February 2004 (18.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

18.02.2005

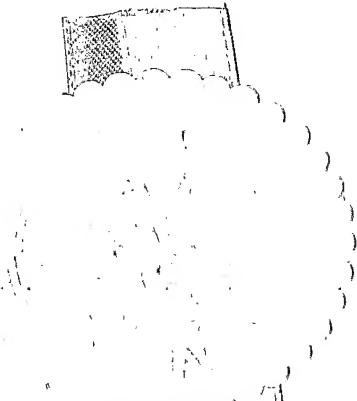
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日      2004年 2月18日  
Date of Application:

出願番号      特願2004-041285  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [JP2004-041285]

出願人      日本板硝子株式会社  
Applicant(s):      オリンパス株式会社

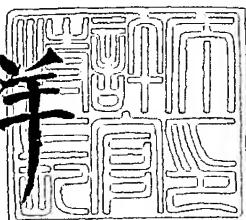


2005年 3月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川

洋



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** DNS03008  
**【提出日】** 平成16年 2月18日  
**【あて先】** 特許庁長官 殿  
**【国際特許分類】** C03C 15/00  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7番 28号 日本板硝子株式会社  
**【氏名】** 倉知 淳史  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7番 28号 日本板硝子株式会社  
**【氏名】** 小山 昭浩  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7番 28号 日本板硝子株式会社  
**【氏名】** 岡本 慎也  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7番 28号 日本板硝子株式会社  
**【氏名】** 斎藤 靖弘  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7番 28号 日本板硝子株式会社  
**【氏名】** 常友 啓司  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7番 28号 日本板硝子株式会社  
**【氏名】** 小用 広隆  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 東京都渋谷区幡ヶ谷 2丁目 43番 2号 オリンパス株式会社内  
**【氏名】** 日▲高▼ 猛  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 東京都渋谷区幡ヶ谷 2丁目 43番 2号 オリンパス株式会社内  
**【氏名】** 葛西 広明  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 東京都渋谷区幡ヶ谷 2丁目 43番 2号 オリンパス株式会社内  
**【氏名】** 中村 泰  
**【特許出願人】**  
**【識別番号】** 000004008  
**【氏名又は名称】** 日本板硝子株式会社  
**【特許出願人】**  
**【識別番号】** 000000376  
**【氏名又は名称】** オリンパス株式会社  
**【代理人】**  
**【識別番号】** 100107641  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 鎌田 耕一  
**【電話番号】** 06-6316-8750

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 226219  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0312028

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  および  $\text{BeO}$  から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物を含み、前記少なくとも 1 種の酸化物の含有率が 90 モル%を超える組成を有するガラス基材の表面の所定領域を押圧し、次いで前記所定領域を含む領域をエッチングすることにより前記表面に凹凸を形成する、凹凸のある表面を有するガラス基材の製造方法。

**【請求項 2】**

前記組成が、 $\text{SiO}_2$ を必須成分として含有する請求項 1 に記載のガラス基材の製造方法。

**【請求項 3】**

前記組成において、 $\text{SiO}_2$ の含有率が 74 モル%以上である請求項 2 に記載のガラス基材の製造方法。

**【請求項 4】**

前記組成において、 $\text{SiO}_2$ の含有率と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有率との差が 70 モル%以上である請求項 2 または 3 に記載のガラス基材の製造方法。

**【請求項 5】**

前記組成が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{B}_2\text{O}_3$ から選ばれる少なくとも一方を必須成分として含有する請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のガラス基材の製造方法。

**【請求項 6】**

前記組成において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{B}_2\text{O}_3$ から選ばれる少なくとも一方の含有率が 5 ~ 20 モル%である請求項 5 に記載のガラス基材の製造方法。

**【請求項 7】**

前記少なくとも 1 種の酸化物の含有率が 93 ~ 95 モル%である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のガラス基材の製造方法。

**【請求項 8】**

前記組成が、2 倍金属の酸化物および $\text{K}_2\text{O}$ から選ばれる少なくとも一方を 0.1 モル%以上含有する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のガラス基材の製造方法。

**【請求項 9】**

前記組成が、 $\text{Li}_2\text{O}$ を実質的に含まない請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のガラス基材の製造方法。

**【請求項 10】**

前記ガラス基材が石英ガラスである請求項 2 に記載のガラス基材の製造方法。

**【請求項 11】**

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の製造方法により得た、凹凸のある表面を有するガラス基材。

【書類名】明細書

【発明の名称】凹凸のある表面を有するガラス基材の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、凹凸のある表面を有するガラス基材を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

磁気記録媒体用基板、光学素子等の用途では、ガラス基材の表面に形成した微小な凹凸を求められることがある。ガラス基材の表面に微細なテクスチャーを付与するには、典型的な脆性材料であるガラスに適した方法を用いる必要がある。

【0003】

ガラス基材の表面に密度差を与えることにより生じるエッティングレートの相違を利用して表面に凹凸を形成する加工方法が提案されている（特許文献1、2）。この加工方法では、まず、ガラス基材の表面に、例えばダイヤモンド製の圧子を押し当てることにより部分的に圧縮層を形成し、次いでこの表面を、例えばフッ化水素酸（フッ酸）を用いてエッティングする。圧縮層ではエッティングレートが相対的に低下するため、エッティング後、圧縮層を形成した領域に凸部が形成される。

【0004】

特許文献1は、この加工方法にSiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むガラスが適していることを開示している。ガラス中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は酸性のエッチャントに溶出しやすい。しかし、高密度化した部分ではSiO<sub>2</sub>の網目構造が緻密化されているため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶出が抑制される。こうして生じるエッティングレートの相違により微小な凹凸が形成される。

【0005】

特許文献2は、上記加工方法にはSiO<sub>2</sub>の含有率とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率との差（SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）が40～67モル%、特に47～57モル%であるガラスが適していることを開示している。この条件を満たすガラスを用いれば、突起形成効率が向上し、エッティング後に高い凸部を得ることができる。特許文献2の図5によれば、突起形成効率は、ガラス組成における（SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）が47～57モル%の範囲でピークを示す。

【0006】

【特許文献1】特開2002-160943号公報

【特許文献2】特開2003-73145号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記特許文献の記載に従い、突起形成効率が高くなる組成を有するガラスを用いると、その結果得られるガラス基材の化学的耐久性、特に耐酸性は十分ではない。このように、従来の加工方法は、ガラス表面に微細なテクスチャーを付与するには適しているが、耐酸性の維持と高い突起形成効率との両立に困難があり、ここに改善の余地を残していた。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明では、押圧に伴うガラスの密度変化を大きくすることにより突起形成効率を向上させ、突起形成効率と耐酸性との両立を図ることとした。各種ガラス組成を用いた検討の結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の選択的溶出ではなく、ガラスの局所的な密度変化を大きくすることによっても突起形成効率が向上することが見出され、本発明はこの知見に基づいて完成された。

。

【0009】

即ち、本発明は、SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、GeO<sub>2</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOおよびBeOから選ばれる少なくとも1種の酸化物を含み、上記少なくとも1種の酸化物の含有率が90モル%を超える組成を有するガラス基材の表面の所定領域を押圧し、次いでこの所定領域を含む領域をエッティングすることにより上記

表面に凹凸を形成する、凹凸のある表面を有するガラス基材の製造方法を提供する。上記に列挙した酸化物を2種以上含む場合、酸化物の含有率の合計が90モル%を超える場合は。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、部分的な押圧工程とエッチング工程とを含むガラス基材の加工方法において、突起形成効率と耐酸性との両立を容易に実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、成分の含有率を示す%表示はすべてモル%である。

【0012】

一般に、ガラスの構造は、不規則網目モデルにより説明されている。このモデルに従うと、酸化物ガラスでは、Si<sup>4+</sup>に代表される網目形成体が酸素(O<sup>2-</sup>)とともに不規則な網目構造(ガラス骨格)を形成し、この網目中にNa<sup>+</sup>に代表される網目修飾体が局色的な電気的中性を保持するように分布している。陽イオンの役割(網目形成体となるか網目修飾体となるか)は、当該陽イオンの酸素の配位数、酸素との結合の強さ等に依存する。網目形成体は酸素との単結合の強さが相対的に高く、網目修飾体はこの値が相対的に低い。網目形成体として機能する代表的な元素はSi, P, Ge, Asであり、典型的な網目修飾体はLi, Na, K, Ca, Sr, Baである。網目修飾体は、網目構造の隙間に入り込み、網目構造の圧縮を阻害する。

【0013】

ガラスの表面の一部に圧子等の部材が押し込まれると、ガラスの網目構造には高密度部分と低密度部分が生じる。高密度部分では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の溶出が阻害されるためエッチングレートが遅くなる。また、エッチングレートの変化は、密度の変化量が大きいほど大きくなる。しかし、従来のガラスでは、密度の変化量が小さかったため、密度の変化に伴うエッチングレートの相違も小さい範囲にとどまっていた。これは、従来の加工方法に用いられていたガラスが、原料の熔融性等を改善するために、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物を相当量(少なくとも10%以上)含み、これら酸化物から供給される網目修飾体が網目構造の部分的な圧縮を阻害していたためである。このため、従来の突起形成機構は、僅かな密度変化で大きなエッチングレートの変化を引き起こすAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の選択的溶出の補助を必要とするものとなり、ガラス組成においてもSiO<sub>2</sub>の含有率とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有率との差が所定範囲にあることが重要とされてきた。

【0014】

しかし、上記に開示したように、SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgOおよびBeOの含有率の合計を90%を超える範囲として網目修飾体の含有率を制限すれば、ガラスは十分に圧縮されやすくなり、その結果、耐酸性の向上を図りつつ、高い突起形成効率を得ることが可能となる。

【0015】

網目修飾体を供給する典型的な酸化物は、Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, SrO, BaOである。本発明では、これらの酸化物の合計量は10%未満に制限される。上記に列挙した酸化物(Li<sub>2</sub>O～BaO)を構成する陽イオンとは異なり、Mg<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup>は、2族に属するが、おそらくはイオン半径がやや小さいために、突起形成効率を顕著には低下させない。Mg<sup>2+</sup>は、網目修飾体として分類されることもあるが、本明細書では、Zr<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Be<sup>2+</sup>等とともに、網目形成体と網目修飾体の中間の機能を有する中間体に分類する。

【0016】

B<sup>3+</sup>およびAl<sup>13+</sup>は、上記に列挙した酸化物(Li<sub>2</sub>O～BaO)の量以下の範囲では網目形成体としてあるまう。この量を超えるB<sup>3+</sup>およびAl<sup>13+</sup>については、Mg<sup>2+</sup>等と同様、イオン半径が小さいため、本明細書では中間体として分類する。

【0017】

本発明では、ガラス基材の組成が、 $SiO_2$ を、好ましくはその含有率が74%以上となるように、必須成分として含有することが好ましい。また、網目修飾体の含有率が低い組成では、上記特許文献の教示とは逆に、 $SiO_2$ の含有率と $Al_2O_3$ の含有率との差が70%以上であるほうが突起形成効率と耐酸性との両立を図りやすい。

#### 【0018】

ガラス基材の組成は、 $SiO_2$ 等とともに、 $Al_2O_3$ および $B_2O_3$ から選ばれる少なくとも一方を必須成分としてさらに含むことが好ましい。これらの酸化物は、酸性エッチャントに選択的に溶解するため、突起形成効率の向上に寄与しうる。 $Al_2O_3$ および $B_2O_3$ から選ばれる少なくとも一方の含有率は5~20%、特に10~20%、が好ましい。これら成分の量が合計で20%を超えると、耐酸性が低下し、ガラスが分相しやすくなる。分相したガラスでは、相によってエッチングレートが異なるため、微小な凹凸を形成した平滑な表面を得ることが困難となる。

#### 【0019】

$B_2O_3$ は、網目形成体を供給するとともにガラスを柔らかくする効果を奏する好ましい成分である。 $B_2O_3$ の好ましい添加量は、0%を超える20%以下、さらには5~20%、特に8~20%、である。

#### 【0020】

ガラス網目構造の大きな圧縮が大きなエッチングレート差を生み出す。これを考慮すると、網目形成体の酸化物の含有率は高いほうがよく、例えば $SiO_2$ の含有率と、 $Al_2O_3$ および $B_2O_3$ から選ばれる少なくとも一方の含有率の合計は、90%以上が好ましい。

#### 【0021】

一方、多成分系のガラスにおいて、網目形成体の酸化物（網目形成酸化物）または中間体の酸化物（中間酸化物）の含有率の合計が高すぎると、ガラスの耐酸性は却って劣化することがある。このため、上記に列挙した酸化物（ $SiO_2$ ~ $BeO$ ）の含有率の合計は、95%以下、例えば93~95%が好適である。

#### 【0022】

ガラスの分相を防ぐためには、2価金属の酸化物および $K_2O$ から選ばれる少なくとも一方を、0.1%以上添加するとよい。ここで、2価金属には、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Zn$ 等が含まれる。同様の観点から $Li_2O$ を実質的に含まないガラスを用いることが好ましい。ここで、実質的に含まないとはその含有率が0.1%未満であることをいう。

#### 【0023】

本発明に適した $SiO_2$ を主成分とする多成分系のガラス組成を以下に例示する。

#### 【0024】

$SiO_2$ ：74~84%、特に80~84%、

$Al_2O_3$ ：0~5%、特に0.5~3%、

$B_2O_3$ ：5~20%、特に8~20%、

$Al_2O_3+B_2O_3$ ：5~20%、特に10~20%、

$SiO_2+Al_2O_3+B_2O_3$ ：90~96%、特に93~95%、

$Li_2O$ ：0~0.1%、

$Na_2O$ ：2%以上10%未満、特に4~6%、

$K_2O$ ：0~2%、

$Na_2O+K_2O$ ：4%以上10%未満、

$CaO$ ：0~3%、

$SrO$ ：0~3%、

$BaO$ ：0~3%、

$Li_2O+Na_2O+K_2O+CaO+SrO+BaO$ ：4%以上10%未満

$MgO$ ：0~3%、

#### 【0025】

この好ましいガラス組成は、さらに、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ および $ZnO$ から選ばれる少なくとも1種を合計で5%を超えない範囲でさらに含んでいてもよい（ $ZrO_2$

+ TiO<sub>2</sub> + SnO<sub>2</sub> + ZnO : 0 ~ 5%）。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、NiO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO等の着色成分を合計で1%を超えない範囲でさらに含んでいてもよい（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MnO + NiO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CoO : 0 ~ 1%）。また、上記に列挙しない成分が不純物として1%を超えない範囲で混入していても構わない（その他成分：0 ~ 1%）。

#### 【0026】

本発明に適した別のガラスは石英ガラスである。SiO<sub>2</sub>からなる石英ガラスは、熱膨張係数が低く、化学的耐久性が高く、紫外線透過性にも優れている。上記特許文献が開示する突起形成機構（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の選択的溶出）からは想定できないが、石英ガラスを用いることによっても突起形成効率と耐酸性の両立は可能である。石英ガラスをエッチングする際には、例えばフッ酸の濃度を上げ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が選択的に溶出するガラス組成に適用するよりもガラスがエッチングされやすい条件を適用するとよい。エッチング条件を適切に調整すれば、石英ガラスからも十分に実用的な突起形成効率が得られる。このように、本発明は、実質的に網目形成体のみを含む（例えば網目形成酸化物が99%以上である）ガラス基材にも適用できる。

#### 【0027】

ガラス表面の所定領域に密度差を導入する工程、この所定領域を含む範囲においてガラス表面をエッチングする工程は、それぞれ特許文献1、2に開示されている方法に従って行えばよい。

#### 【0028】

ガラス表面の密度差は、例えば、ガラス基材1よりも硬度が高い圧子2を、クラックが生じることなく圧縮層が形成される圧力でガラス表面に押し当てることにより導入できる（図1）。この圧力は、ダイヤモンド圧子の場合0.3 ~ 4GPa程度、例えば0.3 ~ 2GPa、が好ましい。平坦な表面（図1（a））への圧子2の押入により、ガラス基材1の表面には凹部3が形成され、凹部3の下にはガラスが高密度化した圧縮層4が生成する（図1（b））。凹部3とその周辺部を酸性エッチャントに接触させると、エッティングレートの相違により、圧縮層4が形成された領域が凸部5となる（図1（c））。酸性エッチャントとしては、フッ酸が好適である。非圧縮領域6ではガラス成分の選択的溶出が相対的に大きく進行するため、SiO<sub>2</sub>の比率が相対的に高くなった変質層（多孔質層）7が形成されることがある。この層7は、必要に応じ、アルカリ性エッチャントを用いて除去すればよい（図1（d））。アルカリ性エッチャントとしては、例えば水酸化カリウム水溶液が好適である。

#### 【0029】

島状にではなく、尾根状（リッジ状）の凸部を形成するには、圧子8をガラス表面に押し当てながらこの表面に対して相対的に移動させればよい（図2）。ガラス基材1の表面に、圧子8の軌跡に沿って形成された圧縮層9（図2（a））は、非圧縮領域11よりも酸性エッチャントに対するエッティングレートが相対的に小さくなるため、エッティング後には凸部10が現れる（図2（b））。この形態でも、変質層12は、必要に応じてアルカリ性エッチャントにより適宜除去すればよい（図2（c））。

#### 【0030】

ガラス表面に密度差を導入できる限り、圧子の形状、材質等に制限はない。例えば、走査型プローブ顕微鏡のプローブを圧子として用いれば、精密に凸部を形成できる。

#### 【0031】

押圧によりガラスに密度差を導入するのであれば圧子を用いなくてもよく、ガラス表面への微小粒子の吹きつけはその一例である。凸部を形成した金型を用いれば、ガラス表面に効率よく密度差を導入できる。形成すべき所定のパターンに対応する島状または線状の凸部をガラス表面に押圧する工程を導入すれば、同一パターンの微小凸部を形成したガラス基材を効率よく量産できる。

#### 【0032】

以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

#### 【0033】

表1に示す組成となるように、サンプル2～17のバッチを、一般的なガラス原料（酸化珪素、酸化硼素、酸化アルミニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酸化ジルコニウム）を用いて調合した。これらのバッチは、1350℃に保持した電気炉中で熔融し、さらに1600℃に昇温して清澄し、鉄板上に流し出してガラスサンプルとした。各ガラスサンプルは、650℃の電気炉中で30分間保持し、電源を切って自然冷却することにより内部応力を緩和した。これらのガラスサンプルを板状に加工し、さらに表面を平滑に研磨した。

#### 【0034】

サンプル1については、市販の石英基板を用いた。この基板は、表面を研磨した後に、1190℃に2時間保持した後に電気炉の電源を切って自然冷却して内部応力を緩和した。

#### 【0035】

上記のように、内部応力の緩和のため、ガラス基材は熱により変形しない温度、例えば徐冷点以下の温度で予め熱処理することが好ましい。この熱処理は、ガラスの徐冷点よりも低い温度、例えば絶対温度で表示したガラスの歪点に0.7を乗じた温度で行うことも可能である。

#### 【0036】

次いで、各ガラスサンプルの表面上で市販のステンレス製カッターナイフを掃引し、200μm間隔で長さ10mmの2本の線状圧痕を形成した。触針式の表面凹凸計により測定したところ、圧痕の深さはサンプル1では約50nm、その他のガラスサンプルでは約100nmであった。

#### 【0037】

引き続き、ガラスサンプルの表面の一部を、市販のシリコンウェハ用マスク材を用いてマスキングした。さらに、この表面を、60℃に加熱した濃度0.2%のフッ酸に30分間浸漬した。ただし、サンプル1については、50℃に加熱した濃度1.0%のフッ酸に10分間浸漬した。エッティング後に形成された表面の微小凸部の高さを、表面凹凸計を用いて測定し、マスク部分と非マスク部分の段差から、エッティングレートを算出した。また、エッティング量e、初期の圧痕深さd、凸部の高さhから、突起形成効率  $((h+d)/e)$  を算出した（図5参照）。これらの結果を表1に併せて示す。

#### 【0038】

【表1】

組成 [mol%]	実施例												比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO <sub>2</sub>	100	83.2	82.7	81.2	81.8	81.1	81.9	76.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	62.5	67.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1.4	1.7	1.4	1.4	1.4	1.4	2.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	8.3	10.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	11.3	11.4	11.3	11.4	11.3	11.4	14.0	14.0	16.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	16.2	10.7
MgO	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
ZrO <sub>2</sub>	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li <sub>2</sub> O	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na <sub>2</sub> O	0	4.1	3.7	6.1	4.1	4.1	4.1	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	10.0	8.0	8.0	0.0
K <sub>2</sub> O	0	0.0	0.5	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.8
SrO	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1
BaO	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8
網目形成酸化物十中間酸化物	100	95.9	95.8	93.9	94.6	93.7	94.7	92.0	92.0	92.0	92.0	90.0	90.0	90.0	87.0	89.3	
網目修飾酸化物	0	4.1	4.2	6.1	5.4	6.3	5.3	8.0	8.0	8.0	8.0	10.0	10.0	10.0	13.0	10.7	
サンプル状態	G <sup>1</sup>	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	
エッチングレート(nm/min)	17 <sup>2)</sup>	68	56	31	16	11	42	42	55	135	68	58	35	34	86	586	124
突起形成効率	0.53	0.67	0.67	0.66	0.79	0.71	0.78	0.66	0.54	0.72	0.56	0.71	0.29	0.25	0.24	0.29	0.18

G=ガラス化, 1):石英ガラス基板を使用, 2)サンプル1のみエッチング条件が異なる

【表1】

## 【0039】

典型的な網目修飾酸化物 (Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, SrO, BaO) の合計量が 10 %未満であり、網目形成酸化物と中間酸化物の含有率の合計が 90 %を超えるサンプル 1 ~ 12 では、突起形成効率が 0.5 以上となった。これに対し、サンプル 13

～17では、突起形成効率は0.3未満であった。

#### 【0040】

これらガラスサンプルについて、エッティングレートおよび突起形成効率と、ガラス組成における網目形成酸化物と中間酸化物の合計量との関係を、図3、図4に示す。この酸化物の合計量が90%を超えると、突起形成効率が急激に向上した（図3）。理由の詳細は明らかではないが、網目構造の圧縮を阻害する網目修飾体の比率が酸化物換算で10%を下回ると、網目構造の圧縮自体が突起形成効率に寄与する効果が顕著となる。一方、エッティングレートは、上記酸化物の合計量が93～95%で極小となっており（図4）、この範囲の組成でより高い耐酸性が得られることが確認できる。

#### 【0041】

さらに、サンプル2、3の組成となるように、上記の方法により各2枚のガラスサンプルを作製した。内各1枚は、再び580℃に加熱し、毎分5℃の速度で降温する熱処理を行った。こうして得た各ガラスサンプルについて、上記と同様にして、微小凸部を形成した。ただし、エッティングは、70℃に加熱した1%のフッ酸に15分間浸漬することにより行った。熱処理により、サンプル2のエッティングレートは212nm/分から542nm/分へ、サンプル3のエッティングレートは172nm/分から312nm/分へと増加した。この増加はガラスの分相によるものである。ただし、突起形成効率はともに0.67であり、特にK<sub>2</sub>Oを含有するサンプル3では分相の程度は低かった。サンプル2～17でも容易に分相は回避できる。しかし、分相の危険がある熱処理を伴う用途では、分相後のエッティングに伴う不規則な表面凹凸を防ぐために、K<sub>2</sub>Oを2%程度を超えない範囲（0%を超える2%以下の範囲）で添加することが好ましい。

#### 【0042】

上記と同様の実験から、上記に列挙した2価金属の酸化物を0.1%以上添加しても、分相は回避またはその程度が緩和できることが確認できた。ただし、2価金属の酸化物は、フッ酸に溶解した後に難溶性のフッ化物塩を形成し、基板表面に沈着することがある。この沈着物は均質なエッティングを妨げる。このため、2価金属の酸化物の含有率の合計は2%以下にとどめるとよい。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0043】

本発明によれば、微細なテクスチャーを表面に有し、耐酸性に優れたガラス基材を効率よく製造できる。このガラス基材は、従来からの用途とともに、特に高い化学的耐久性が要求される用途、例えばマイクロ化された化学分析システム（Micro Total Analysis Systems；μTAS）等の用途において、高い利用価値を有する。石英ガラスを用いる場合、本発明により得たガラス基材は、アサーマルな光学用の微小レンズ、回折格子等において特に高い利用価値を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0044】

【図1】本発明の製造方法の一例を示す図である。

【図2】本発明の製造方法の別の一例を示す図である。

【図3】突起形成効率とガラス組成との関係を示す図である。

【図4】エッティングレートとガラス組成との関係を示す図である。

【図5】突起形成効率の算出方法を説明するための図である。

#### 【符号の説明】

#### 【0045】

- 1 ガラス基材
- 2, 8 圧子
- 3 凹部
- 4, 9 圧縮層
- 5, 10 凸部
- 6, 11 非圧縮領域

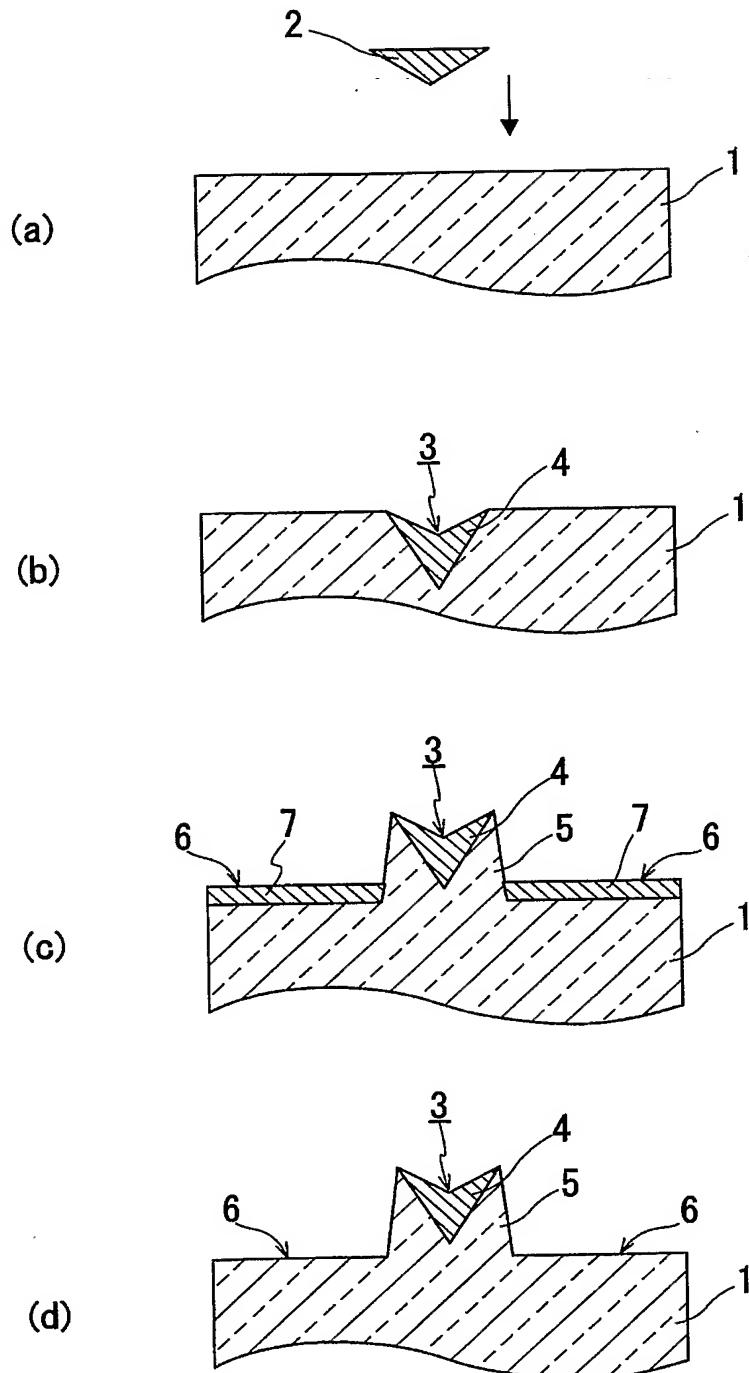
特願2004-041285

ページ： 8/E

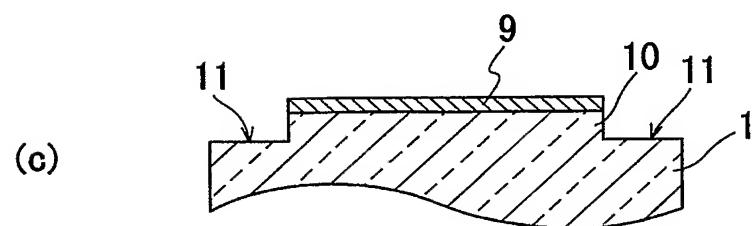
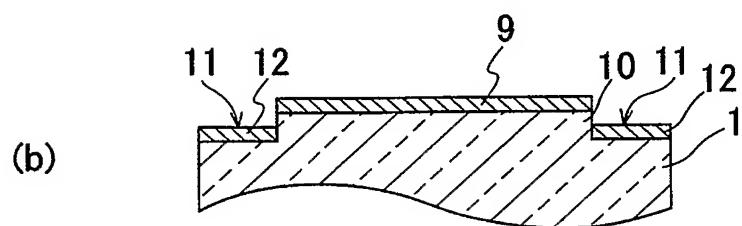
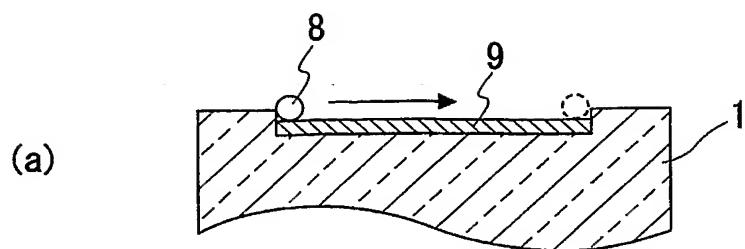
7, 12 変質層

出証特2005-3028341

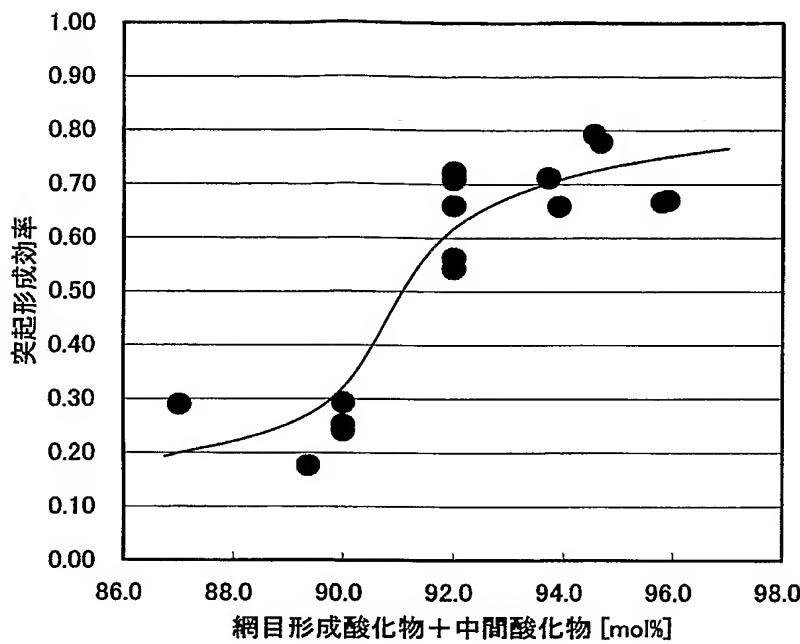
【書類名】 図面  
【図 1】



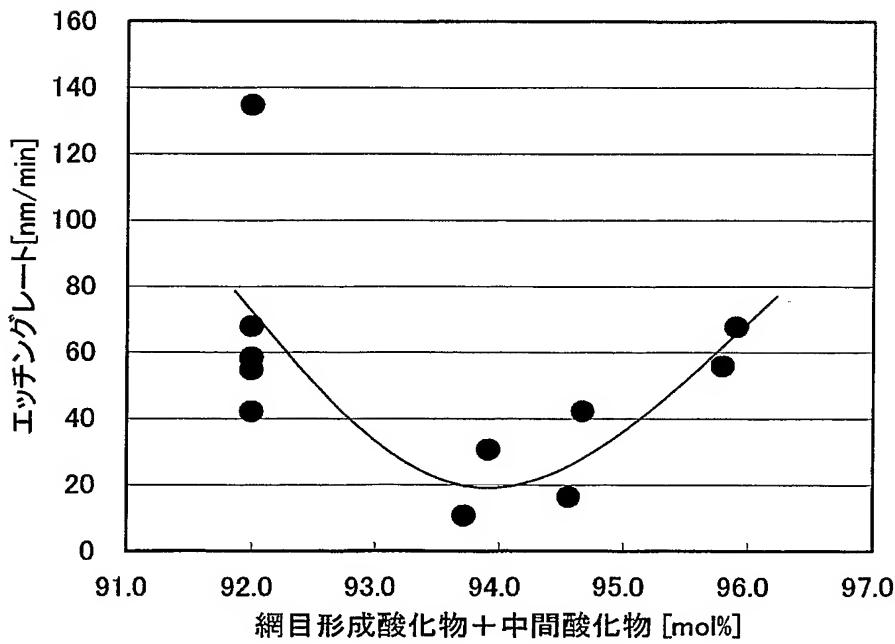
【図2】



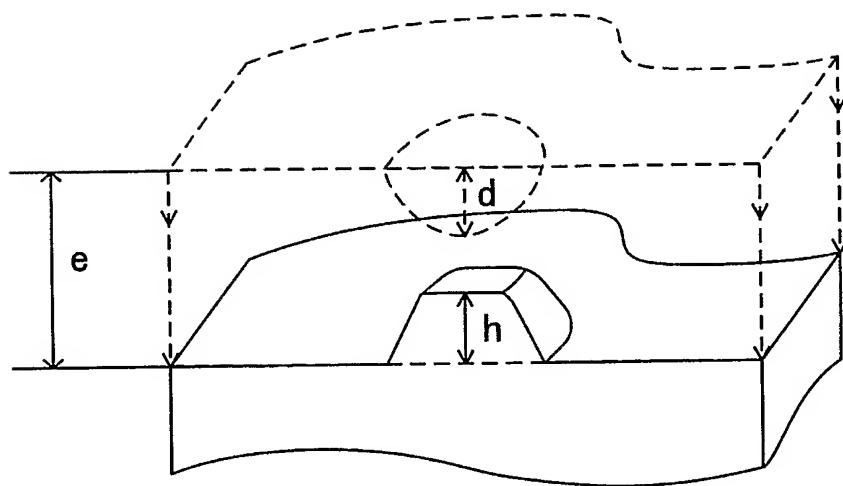
【図 3】



【図 4】



【図5】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】高い突起形成効率により、表面に微細なテクスチャーが付与され、かつ耐酸性に優れたガラス基材を提供する。

【解決手段】 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{As}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ および $\text{BeO}$ から選ばれる少なくとも1種の酸化物を含み、この少なくとも1種の酸化物の含有率が90モル%を超える組成を有するガラス基材の表面の所定領域を押圧し、次いでこの所定領域を含む領域をエッチャリングすることにより上記表面に凹凸を形成する。このガラス基材の組成では、網目形成体または中間体の酸化物の比率が高くなるため、ガラス基材が圧縮されやすくなる。このため、エッチャントに溶出しやすい成分の選択的溶出を利用しなくても高い突起形成効率を得ることができるようになり、耐酸性との両立も容易となる。

【選択図】図1

特願 2004-041285

## 出願人履歴情報

識別番号 [000004008]

1. 変更年月日 2000年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号  
氏 名 日本板硝子株式会社

2. 変更年月日 2004年 7月 1日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区海岸二丁目1番7号  
氏 名 日本板硝子株式会社

特願 2004-041285

ページ：

出願人履歴情報

識別番号

[000000376]

1. 変更年月日

[変更理由]

2003年10月 1日

名称変更

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号  
オリンパス株式会社

住所

氏名

出証番号 出証特2005-3028